(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-286439

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号		FΙ							
B 0 1 D	53/86	ZAB		B 0	1 D	53/36		ZΑ	BG		
A 6 2 D	3/00	ZAB		A 6	2 D	3/00		ZΑ	В		
B 0 1 J	21/06			В 0	1 J	21/06			Α		
	23/08					23/08			Α		
	23/22					23/22			Α		
			審査請求	未請求	請求	項の数3	OL	(全	5 頁)	最終頁	こ続く
(21)出願番号 4		特願平9-97154		(71)出顧人 000000206							
						宇部興	産株式	会社			
(22)出顧日		平成9年(1997)4月15日	997) 4月15日			山口県	宇部市	西本町	1丁目	12番32号	
				(72)	発明者	後口	隆				
						山口県	宇部市	大字小	串1978	番地の 5	宇部
						興産株	式会社'	宇部研	究所内		
				(72)	発明者	矢田	博英				
						山口県	宇部市	大字小	串1978	番地の5	宇部
						興産株	式会社	字部研	究所内		
				(72)	発明者	杉本	常実				
						山口県	宇部市	大字小	串1978	番地の 5	宇部
						興産株	PAH	⇒ ₹00 € π •	rts ain air		

(54) 【発明の名称】 含フッ素化合物の分解法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、含フッ素化合物(ガス状の含フッ 素化合物)、中でもPFCを連続的に分解できる方法、 特に触媒的に連続分解できる方法を提供することを課題 とする。

【解決手段】 本発明の課題は、ガス状の含フッ素化合 物を、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B 族、及び3 B族から選ばれる少なくとも一種の金属が担 体に担持された触媒の存在下で、分子状酸素及び水と接 触させることを特徴とする含プッ素化合物の分解法によ って達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガフ状の含フッ素化合物を、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、及び3B族から選ばれる生なくとも、種の主属が担体に担持された触媒の存在下で、分子比較素及び水と接触させることを特徴とする含ツラ素化合物の分解法。

【請求項2】 今つ /素化合物が、ホーフルオロ化合物、コ / 化炭化水素、又ははコロンであることを特徴とする請求項1 記載の含フ / 素化合物の分解法。

【請求項3】 担体がアルミナであることを特徴とする 10 請求項1記載の含つ、素化合物の分解法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、含ファ素化合物、特に半導体工場でのプラブで(VDのチャンパークリーニングカス等に使用されているカス状の含ツッ素化合物 (バーツルオロ化合物、アッ化炭化水素等)や、治媒等に使用されているカス状の含ファ素化合物 (フロン等)の分解法に関する。

[00002]

【従来の技術】含コッ素化合物(カス状の含フッ素化合物)はオフン層の破壊に関与するなど、地球環境に影響を及ぼすため、その排出は極力揃える必要がある。このうち、ハーフルオロ化合物(以下、PFCと略する)は、灰化水素の水素原子が全てコッ素原子で置換されたバーフルオロカーボンなどで、コロンとは異なり塩素を含ます、かつ非常に安定であるため、オソン層の破壊には関与しないものの、地球温暖化係数が大きく、使用後の排出は今後規制される可能性がある。

【0003】このようなカア状の含つ豆素化合物の排出 30 を抑制するためには、使用後の排カスを何らかの方法で 回収又は分解する必要があるか、方法の簡便さを考慮す 対は、後者の排力でき分解処理する方法が好ましい。こ がに、誇含マッ素化合物のうち、PFCは非常に安定で あるため、通常のフロン分解で用いられる方法では処理 か回難である。例えば、増料と共に燃焼処理して分解す る方法では、1000で以上の高温が必要とされるな。 と、実用的にはまた解決されるべき問題が残されてい る。また、シリカやゼナライト等を分解剤として用いて 分解する方法(特開平7~116466号公報、同7~ 40。 132211号公報)では、PFでを十分な速度で分解 するために同様に1000~1500(程度の高温がど 要とされ、更に、枸体の分解剤を供給しながら分解を行 うなり、操作的。装置的にも複雑がつ炬雑であり、更な る改良が必要である。

[0004]

【発明が解決しようとせて課題】削別スような技術背景に鑑み、本発明は、含ソッ素化合物 : ウス状の含ソッ素 化合物)、中でもPFCを連続的に分解できる方法、特に無媒的に連続分解できる方法を提供することを課題と 50 才表...

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、ガス状の含ソッ率化合物を、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、及び3B族から選ばれるとなっとも一種の全属が担体に担持された触媒の存在下で、分子状酸素及び水と接触させることを特徴とする含ソッ素化合物の分解法によって達成される。

[0006]

【発明の実施の形態】含了、素化合物としては、半導体 工場でのプラズマにVDの手ャンパークリーニングガス 等に使用されているガス状の含マッ素化合物 (パープル けい化合物 (PFC)、アッ化炭化水素等) や、希媒等に使用されているガス状の含ツッ素化合物 (プロン等)が使用される。これらの含ツッ素化合物 (カス状の含プッ素化合物) は、ペリウム、アルゴン、窒素等の不活性 ガスで希釈されていてもより、また、単独であってもに 種以上の混合物であってもよい。

【0007】PFCとしては、CF₁、C₁F₈、C₂F₈等の炭化水素の水素原子が全てスケ素原子で置換されたパーフルオロカーボン(飽和、不飽和を含む)や、NF₈等のファ化窒素や、SF₈等のファ化硫黄などが挙げられる。ファ化炭化水素としては、CH₂F、CH₂F、CH₃F、CH₄F、CH₅F、CH₅F、CH₅F、CH₅F、CH₆F、CH₇F 、CH₇F、CH₇F 、CH₇F 、CH₇

【0008】本発明では、4A族、5A族、6A族、7 A族、8族、1B族、及び3B族から選ばれる少なくと も一種の全属が担体に担持された触媒の存在下で、前記 含マン素化合物を分子状酸素及び水上接触させらことに よって、含ソン素化合物の分解が行われる。これらの金 属は、その化合物、即均、ハロケン化物(塩化物等)、 無機酸塩(硝酸塩、硫酸塩等)、有機酸塩(シュウ酸 塩、酢酸塩等)、酸素酸塩、有機金属化合物、 酸化物等の形態で担持されていてもよく、また、金属の 形態で担持されていてもよい

【0009】4A族の全属としては、チタン、ジルコニウム、ハワニウムが挙げられる。5A族の金属としては、バナジウム、ニオブ タンタルが挙げられる。6A族の金属としては、グレム、モリブデン、タンプステンが挙げられる。7A族の金属としては、マンガニーテクネチウム、ニニウムが挙げられる。8族の金属としては、鉄、ルラニウム、オスミウムニコールト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、ハラジウム、白金が挙げられる。1B族の金属としては、銅、銀 金が挙げられる。3B族の金属としては、赤の素、ガリウム、インジウム、タリウムが挙げられる。

【0010】担体としては、例えば、タッアルした。る

ーアルミナ、 θ ーアルミナ等のアルミナが好適に使用される。なお、アルミナの比表面積は $120 \sim 200 \, \mathrm{m}$ / g程度であることが好ましい。アルミナの形状は特に出定されるものではなり、反応器及び反応方法に合わせて、粒状、粉末状、ハニカム也など、それぞれに適した 単状のものを選ぶことができる

【0011】前記触媒を調製する方法としては、前記金 属のへはゲン化物(塩化物等)、無機酸塩(硝酸塩)硫 酸塩等)、有機酸塩(シュウ酸塩、酢酸塩等)、酸素。 酸、酸素酸塩、錯体(アンミン錯体等)の水溶液や、前 10-記金属の有機金属化合物の溶液(水溶液又はアルコール 等の有機溶剤溶液)を用いて、含浸は、共沈法、イオン 交換法、機械的混練法等の通常の方法により、担体に前 記念属を担持させる方法が挙げられる。なお、前記金属 の担持量は、担体に対して、金属として0.01~50 重量%、特にロンロエー20重量%であることが好まし い。得られた触媒は、乾燥後、通常の前処理、即ち、空 気中あるいは窒素等の不活性カス気流中での焼成を行う ことが好ましい。この処理はマップルが等を用いて行っ てもよし、また、反応器(反応管)中で分解反応を始め 20 る前に数時間行っても差し支えない。 なお、焼成温度は 100~800℃、特に400~700℃であることが 好ましい。この温度が全りに高くなると、アルミナの妻 面積の減少が起こって好ましてない。

【0012】分子状酸素としては、酸素ガスを窒素等の不活性ガスで有釈したものも使用できるが、空気が好適に使用される。分子状酸素の供給量は前記含マッ素化合物中の炭素分(炭素原子)を二酸化炭素など一酸化炭素に変換するのに十分な量であれば、特に制限されるものではない。即ち、分子状酸素の供給量は、前記含マッ素 30化合物中の炭素原子に対して、等モル以上、好ましては等モルから10倍モル程度である。分子状酸素の供給方法は特に制限されず、例えば、含マッ素化合物と混合して反応器(反応管)に供給する方法などが挙げられる。

【0013】本発明では、分解反応で発生するハロゲン(ロッ素及び塩素)を除去するために水が添加される。また、水を洗加すると触媒活性が維持されるようになる。水の添加量は前記含ソッ素化合物中20パロゲン等(ロッ素原子及び塩素原子)と等モル以上、好ましては等モルから10倍モル程度であればよい。例えば。CF 40にあれば4倍モル以上、好ましては4~40倍モルであって、C, F. であれば6倍モル以上、好ましては6~60倍モル程度であればよい。水の添加方法は特に制限されず、例えば、マイプロフィーゲーを用いて液体として反応器(反応管)に供給する方法、サチュレーターを用いて含フー素化合物に同作させる方法、サチュレーターを用いて含フー素化合物に同作させる方法などが挙げられる。

【0014】 4発明の合マー素化合物の分解は、例立 ば、前記触媒を充填した反応器 (反応管)に、前記合フ ッ素化合物、分子状酸素及び水の混合カスを供給するこ 50 上によって行われる。このとき、反応温度は300~1000℃、好ましくは400~800℃で、混合ガスの供給速度は50000hr以下、好ましくは100~1000hr程度である。また、反応圧力は1torrの減圧から100atmの加圧まで広い範囲が可能であるが、好まし「は常圧から10atm程度である。分解反応は流通式又はバッチ式で行うことができるが、簡便であることから前者の流通式が好ましい。また、流通式の場合、固定圧、流動床いすれの圧態でも反応を行いうる。

[0015]

【実施例】次に、実施例及び比較例を拿げて本発明を具体的に説明する。なお、以下の操作は特に記載しない限り常圧下で行った。また、含フッ素化合物(C。F。)の転化率は次式により求めた。

[0016]

【数1】

$$C_2 F_4 O = \frac{C_2 F_4 \oplus AB - C_2 F_4 \oplus AB - C_2 F_4 \oplus AB}{C_2 F_4 \oplus AB} \times 100$$

【0017】 寒施例1

パラジウムアンミン錯体 [Pd (NH。) (CI。)

(0 01g)を蒸留水 (30g)に溶解し、この溶液に市販の粒状のットアルミナ (10g)を加えた痰、ロータリーエバボレーターを用いて60℃で減圧乾固した、得られた触媒(5.0ml)を100℃で乾燥した後、内径10mmの石英製反応管に充填し、窒素気流中、700℃で1時間焼成した、次いで、C:F**定気混合ガス (C:F**: 1容量%)を20ml/minで、水を0.36g/hrでそれぞれ反応管に供給して同温度で分解反応を行った。出口ガス中のC:F**濃度 (C:F**,残存量)をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、C:F**転化率は反応開始2時間後で49%であった。なお、反応生成物としては、二酸化炭素がガスクロマトグラフィー及びFT-1Rにより確認された。

【0018】実施例2

実施例1において、ハラジウムアンミン錯体に代えて塩化白金酸 $\{H, P+C(1)\}$ $\{0, 1g\}$ を用いたほかは、実施例1と同様に触媒を調製して反応を行った。その結果、 C_sF 転化率は反応開始と時間夜で80%であった。

【0019】比較例1

実施例 1 において、触媒として、金属を担持させていないカーアルミナ(5 0 m 1) を用いたほかは、実施例 1 と同様に反応を行った。その結果、0 E 転化率は反応開始 2 時間後で2 1 %のであった。

【0020】実施例3~11

実施例1において、ハラジウムアンミン錯体に代えて、 - 硝酸銅、硝酸鉄、シュウ酸コバルト、硝酸クロム、硝酸 ニッケル、塩化ルテニウム、塩化ジルコニウム、硫酸インジウム、メタバナジン酸を各0.1g用いたほかは、 実施例1と同様に触媒を調製して反応を行った。その結果を表1に示す。

【0021】実施例12、13

実施例1において、パラジウムアンミン錯体に代えて、 メタタングステン酸、モリブデン酸を各0.5g用いた ほかは、実施例1と同様に触媒を調製して反応操作を行った。その結果を表1に示す。

【0022】実施例14

実施例 1 において、硝酸クロム(0. 1 g)を同様に担持した後、パラジウムアンミン錯体 $\{Pd(NH_s)\}$ C 1. $\}$ (0. 0 1 g)を同様に担持した触媒を用いたほかは、実施例 1 に同様に反応を行った。その結果を表1に示す。

[0023]

【表1】

金属成分 C₂ F₄ 転化率 実施例1 Pd 49 実施例2 Ρt 80 比較例1 21 実施例3 Cu 40 実施例4 Fe 49 実施例5 Co 38 実施例 6 Cr 52 実施例7 39 実施例8 Ru 47 実施例9 50 実施例10 In 50 ٧ 実施例11 49 実施例12 W 52 実施例13 Mo 40 実施例14 Cr + Pd57

* 【0024】

【発明の効果】本発明によれば、人手が容易でかつ比較的安価なアルミナを触媒として用いて、簡便な反応装置において、非常に安定で処理が難しいPFで等の半導体工場でのプラズマCVDのチャンパークリーニングガス等に使用されている含フッ素化合物を連続的に分解することが可能である。この方法は、生成するガスも二酸化炭素等であり、地球環境に極めて優しい、ガス状の含フッ素化合物の処理方法である。

10

*

フロントページの続き

(51) Int. Cl. "		識別記号	FΙ		
B O 1 J	23, 26		вотј :	23 26	A
	23 - 28		:	23 28	A
	23/130		<u>:</u>	23 30	Α
	23 42		1	23 42	Α
	23 44		1	23 44	Α
	23 46	3 0 1	2	23 46	3 0 1 A
	23 72		2	3 72	Α

23/74

-23/74 A

(72)発明者 松崎 徳雄

山口県宇部市大学小串1978番地の5 宇部

興產株式会社宇部研究所内